

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

D3

PUBLICATION NUMBER : 02170848
PUBLICATION DATE : 02-07-90

APPLICATION DATE : 23-12-88
APPLICATION NUMBER : 63325341

APPLICANT : NIPPON OIL & FATS CO LTD;

INVENTOR : AISAKA KEIICHI;

INT.CL. : C08L 51/06 C08F255/02 C08F255/06

TITLE : RUBBER BASED MICROGEL DISPERSION, PRODUCTION THEREOF AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a rubber based microgel dispersed material capable of improving fluidity and coating film characteristics, etc., of a coating composition in adding to the coating composition by subjecting a specific tercopolymer rubber to graft polymerization with a metal-containing (meth)acrylate in a specific organic solvent.

CONSTITUTION: The rubber based microgel dispersed material obtained by dispersing 10-70 pts.wt. metal-containing (meth)acrylate (preferably zinc diacrylate) into (A) 100 pts.wt. tercopolymer rubber of ethylene with other α -olefin and diene based compound, having 50000-200000 number-average molecular weight and being 5-20wt.% in content of diene based compound unit in the presence of an organic peroxide and subjecting the dispersed material to graft polymerization in an organic solvent having 8-10, preferably 8.5-9.5 solubility parameter value while mechanically stirring and containing the organic solvent and microgel particles having $\leq 10\mu\text{m}$ average particle size.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-170848

⑬ Int.Cl.

C 08 L 51/06
 C 08 F 255/02
 255/06

識別記号

LLK
 MQC
 MQF

府内整理番号

7142-4 J
 7142-4 J
 7142-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ゴム系ミクロゲル分散液、その製造方法及びこの分散液を含有する塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-325341
 ⑰ 出 願 昭63(1988)12月23日

⑱ 発明者 千原 義英 大阪府高槻市南平台1丁目15-16
 ⑲ 発明者 逢坂 啓一 大阪府豊中市曾根東町5丁目17-25
 ⑳ 出願人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
 ㉑ 代理人 弁理士 内山 充

引月 柏田 審

1. 発明の名称

ゴム系ミクロゲル分散液、その製造方法
 及びこの分散液を含有する塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) 有機溶媒、及び(B) 数平均分子量が50,000~200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5~20重量%のエチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び/又は含金属メタクリレート10~70重量部をグラフト重合させて得られた平均粒子径が10μm以下のミクロゲル粒子を含有して成るゴム系ミクロゲル分散液。

2 数平均分子量が50,000~200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5~20重量%のエチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び/又は含金属メタクリ

リレート10~70重量部を、有機過酸化物の存在下に分散させ、次いでこの分散物を溶解性パラメーター値が8~10の有機溶媒中において、機械的攪拌下に重合させることを特徴とする請求項1記載のゴム系ミクロゲル分散液の製造方法。

3. 組成物の全重量に基づき、請求項1記載のゴム系ミクロゲル分散液を、ミクロゲル換算で1~10重量%含有して成る塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、新規なゴム系ミクロゲル分散液、その製造方法及びこの分散液を含有する塗料組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、エチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴムに含金属アクリレートや含金属メタクリレートをグラフト重合させて得られたミクロゲル粒子を含有して成るゴム系ミクロゲル分散液、このミクロゲル分散液を効率よく製造する方法、及び該ミクロゲル分散液を含有する流動性や、塗膜の耐チッピング性、耐衝撃性、

硬度などの物性が改良された塗料組成物に関するものである。

【従来の技術】

従来、高分子重合体から成るミクロゲルは、塗料のハイソリッド化や流動性を改良する目的で用いられている。しかしながら、従来の高分子重合体から成るミクロゲルにおいては、通常その製造時に界面活性剤を添加して微粒子化が行われているため、該ミクロゲルを塗料に用いた場合、残留する界面活性剤によって塗膜の性能低下を免れないという欠点があった。したがって、この界面活性剤を除去することが試みられてきたが、その場合、その除去は容易でなく、煩雑な操作を必要とし、生産性の大きな低下をもたらすという問題があった。

他方、高速道路を走行する自動車にしばしばまれる小石による塗膜傷（チッピング）を防止する目的に、耐チッピング塗料が自動車などの塗装によく用いられるが、従来の耐チッピング塗料は得られる塗膜が軟質で、塗膜に要求される硬度を

に基づいて本発明は完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)有機溶媒、及び(B)数平均分子量が50,000～200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%のエチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び／又は含金属メタクリレート10～70重量部をグラフト重合させて得られた平均粒子径が10μm以下のミクロゲル粒子を含有して成るゴム系ミクロゲル分散液、及び組成物の全重量に基づき、該ゴム系ミクロゲル分散液を、ミクロゲル換算で1～10重量%含有して成る塗料組成物を提供するものである。

本発明に従えば、前記ゴム系ミクロゲル分散液は、数平均分子量が50,000～200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%のエチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び／又は含金属メタクリレート10～70重量部を、有機過酸化物の存

十分に満たしていないもの多かった。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、塗料に添加することによって、塗料のハイソリッド化及び流動性の向上をもたらすとともに、さらに塗膜性能、特に耐衝撃性、耐チッピング性及び硬度を向上させる新規なミクロゲル分散液、このものを界面活性剤を用いることなく効率よく製造する方法、及び該ミクロゲル分散液を含有する、流動性及び塗膜の耐衝撃性、耐チッピング性及び硬度などの物性が改良された塗料組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために観察研究を重ねた結果、特定構造の三元共重合体ゴムに、含金属アクリレートや含金属メタクリレートを、溶解性パラメーターが特定の範囲にある有機溶媒中において、特定の方法でグラフト重合させることにより、所望のミクロゲル分散液が得られ、その目的を達成しうることを見い出し、この知見

在下に分散させ、次いでこの分散液を溶解性パラメーター値が8～10の有機溶媒中において、機械的搅拌下に重合させることにより、製造することができる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられるエチレンと他のα-オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴムは、数平均分子量が50,000～200,000の範囲にあり、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%の範囲にあることが必要である。この数平均分子量が50,000未満では、塗膜の耐衝撃性を向上させる効果が十分に發揮されないし、200,000を超えると溶媒に対する溶解性が低下するので、生成するミクロゲル粒子が大きくなり、塗膜の平滑性が低下する傾向が生じる。また、ジエン化合物単位の含有量が5重量%未満では含金属モノマーの付加反応性が悪くなるおそれがあるし、20重量%を超えると塗膜の平滑性が損なわれるようになる。

さらに、該三元共重合体ゴムは、その溶解性パラメータ（以下、S P 値という）が7～8の範囲のものが好ましい。この溶解性パラメータはスマール(S m a l l)の方法〔「ジャーナル・オブ・アブライド・ケミストリー(J. A p l l . C h e m .)」第31巻、第71ページ(1953年)〕によつて求めることができる。

前記三元共重合体ゴムのモノマーの1つであるエチレン以外のα-オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノナン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1などが挙げられる。これらのα-オレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、該三元共重合体ゴムの他のモノマーであるジエン系化合物としては、例えばブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジ

70重量部を超えるとゴムの弾性が失われて、強度の伸びが不十分となる。

本発明においては、前記の三元共重合体ゴムに、この含金属モノマーをグラフト重合させるが、この原有機過酸化物が用いられる。この有機過酸化物としては、例えばジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシ(2-エチルヘキサノエート)、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(バー-ヘキサ3M)などが挙げられる。これらの有機過酸化物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、通常三元共重合体ゴム100gに対し、0.02～10ミリ当量、好ましくは1～10ミリ当量の範囲で選ばれる。

本発明のミクロゲル分散液を製造するには、まず所要量の該三元共重合体ゴムと含金属モノマーとを、所要量の有機過酸化物と共に均質に分散させる。この場合、二本ロールや二軸ニーダーなどの分散機を用いて分散を行うのが有利であり、ま

エン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられるが、これらの中で耐候性が良好な点からエチリデンノルボルネンなどが好適である。これらのジェン系化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において用いられる含金属アクリレート及び含金属メタクリレートとしては、例えばジンクアクリレート、ジンクメタクリレート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、カルシウムジアクリレート、カルシウムジメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で、溶媒に対する溶解性や重合性、あるいは得られるミクロゲル粒子の塗料との相容性などの点から、特にジンクジアクリレートが好適である。また、前記含金属モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

この含金属モノマーは、該三元共重合体ゴム100重量部に対し、10～70重量部の割合で用いることが必要である。この量が10重量部未満では硬度が不足して所望のゲルが得られないし、

た、有機過酸化物が安定な温度条件で分散させることが重要である。この分散が不十分であると最終的に生成するミクロゲル粒子が大きくなり、本発明の目的が達成されない。

次いで、このようにして得られた分散物をS P 値が8～10、好ましくは8.5～9.5の有機溶媒中において、機械的攪拌下に重合させる。この原三元重合体ゴムと含金属モノマーの分散物が、溶媒中にミクロに分散した状態で重合することが肝要である。該溶媒のS P 値が8未満では三元共重合体ゴムは溶解するが、含金属モノマーの分散性や溶解性が悪くなり、また10を超えると含金属モノマーの分散性はよくなるが、三元共重合体ゴムの溶解性が悪くなるので、ミクロなゲル粒子の形成が困難となる。このような溶媒としては、例えばトルエンなどの芳香族炭化水素とイソプロピルアルコールなどの低級アルコールとの混合物などが挙げられる。

また、反応温度は低い方が粒子径が小さくなる傾向があるが、使用する有機過酸化物の必要分解

温度を考慮して、50～100℃の範囲で選ぶことが好ましい。さらに、機械的搅拌については、搅拌速度が2000回転／分以上の高速搅拌を行うのが有利である。

このようにして、得られたミクロゲル分散液中のミクロゲル粒子は、平均粒子径が10μm以下であることが必要で、この平均粒子径が10μmを超えると本発明の目的が十分に達成されない。また、該ミクロゲル分散液中のミクロゲル粒子の含有量は5～25重量%の範囲にあることが望ましく、したがって、混合終了後、該溶媒の留去や添加を行って、ミクロゲル粒子が所望の濃度になるよう調整してもよい。

本発明のゴム系ミクロゲル分散液には、ミクロゲル粒子の分散安定性を向上させるために、溶媒に可溶な塗料用樹脂を混合することができる。このような樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。使用目的に応じて適当なSP値の樹脂を選び添加すること

マー、日本合成ゴム(株)製、JSR EP33]100重量部、ジンクアクリレート[淡田化学工業(株)製、#RSS]50重量部及びバーヘキサ3M [1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、日本油脂(株)製]3.5重量部を二本ロールで10分間混練し、EPDM配合物を調製した。

次に、搅拌機(TKホモミキサー)を備えた4Lの四つロフラスコに、トルエン223.2重量部及びイソプロピルアルコール118重量部を入れ、2000回転／分の速度で搅拌しながら、この溶媒中に、前記のEPDM配合物を、室温で8時間要して添加し、次いで、イソフタル酸、アジピン酸、ネオベンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから得られたオイルフリー・ポリエステル樹脂の50重量%キシレン溶液250gを加え、温度を80℃に保持して、さらに20時間搅拌を続けた。反応終了後、系を軽く減圧にして溶媒1751gを留去し、所望のミクロゲル分散液1000gを得た。

とによって、ミクロゲル粒子の分散安定性を向上させることができる。これらの樹脂の使用量は、通常ミクロゲル100重量部に対し、100重量部以上が好ましい。また、その添加時期については特に制限はなく、ミクロゲルを形成させる際に添加してもよいし、ミクロゲルの形成終了後に添加してもよい。

本発明の塗料組成物は、前記ゴム系ミクロゲル分散液を、該組成物の重量に基づき、ミクロゲル換算で1～10重量%の割合で含有するものである。この量が1重量%未満では耐チッピング性などの塗膜物性の向上効果が十分に發揮されないし、10重量%を超えると塗膜の光沢などの外観性が悪くなる傾向が生じる。

【実施例】

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1

EPDM [エチレンプロピレンジエンターポリ

このミクロゲル分散液の性状を第1表に示す。

実施例2～5、比較例1、2

各成分を第1表に示す割合で用い、実施例1と同様にしてミクロゲル分散液を調製した。このミクロゲル分散液の性状を該表に示す。

(以下余白)

第 1 表

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	
ミクロゲル分散液 調製条件	配合量	EPDM EP35 " (g)	100	-	100	100	100	100	100	
		EPDM EP24 " (g)	-	100	-	-	-	-	-	
		ジンクアクリレート #RSS " (g)	50	50	-	60	30	5	80	
		カルシウムジアクリレート " (g)	-	-	50	-	-	-	-	
		バーヘキサ 3M " (g)	1	1	1	1	1	1	1	
	相溶性	トルエン (g)	2232	2232	2232	2255	1934	-	1410	
		ミネラルスピリット (g)	-	-	-	-	-	1562	-	
		イソプロピルアルコール (g)	118	118	118	251	102	83	1409	
		樹脂 溶波量	ポリエステル樹脂溶液 " (g)	250	250	250	-	220	175	300
		アクリル樹脂溶液 " (g)	-	-	-	270	-	-	-	
	留去した液量 (g)		1751	1751	1751	1937	1387	-	-	
	得られたミクロゲル分散液量 (g)		1000	1000	1000	1000	1000	1925	3300	
	溶媒のS.P.値		8.9	8.9	8.9	9.1	8.9	7.1.	10.1	
ミクロゲル分散液の性状	ミクロゲル含有量(重量%)		15	15	15	16	13	5.4	5.5	
	透 明 性		ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	白 固 分離		
	沈 漈 物		なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	

注 1) EPDM 平均分子量 M_n 90,000、ジエン単位含有量 1.2 重量% [日本合成ゴム(株)製]2) EPDM M_n 110,000、ジエン単位含有量 7 重量% [日本合成ゴム(株)製]

3) ジンクアクリレート #RSS [浅田化学工業(株)製]

4) カルシウムジアクリレート [浅田化学工業(株)製]

5) 1,1-ビス(*tert*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリノチルシクロヘキサン [日本油脂(株)製]6) イソフタル酸、アジビン酸、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから得られたオイルフリー・ポリエステル樹脂、 M_n 2500、酸価5、水酸基価100、50重量%キシレン溶解7) ステレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びアクリル酸から得られたアクリル樹脂、 M_n 3000、酸価3、水酸基価100、50重量%キシレン溶解

実施例 6 ~ 10

実施例 1 ~ 5 で得られたミクロゲル分散液を用い、第 2 表に示す配合組成でミクロゲルを分散させて成る中塗塗料を調製した。

次に、リン酸亜鉛処理を行った厚さ 0.8 mm の軟鋼板に、乾燥膜厚が 60 μm になるように、前記中塗塗料を塗装し、150 °C で 30 分間焼付けた。このパネルの塗膜のグラベロメータによる耐チッピング性の評価値、耐衝撃性試験の結果及び鉛筆硬度を第 2 表に示す。

(以下余白)

第2表

	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例3
塗料配合組成(重量部)	実施例1のミクロゲル分散液	10	-	-	-	-
	実施例2のミクロゲル分散液	-	10	-	-	-
	実施例3のミクロゲル分散液	-	-	20	-	-
	実施例4のミクロゲル分散液	-	-	-	20	-
	実施例5のミクロゲル分散液	-	-	-	-	40
	硬化チタン	30	30	30	30	30
	ブチル化メラミン樹脂溶液A ¹⁾	10	10	9	10	10
	ポリエステル樹脂溶液A ²⁾	50	50	-	40	20
	不飽和ポリエステル樹脂溶液 ³⁾	-	-	40	-	-
	バーメックN ⁴⁾	-	-	1	-	-
合計量		100	100	100	100	100
塗料中のミクロゲル含有量(重量%)		1.5	1.5	3.0	3.2	5.2
塗膜物性	チャッピング評価値 ⁵⁾	7	8	8	6	7
	耐衝撃性試験 ⁶⁾	合格	合格	合格	合格	合格
	鉛筆硬度	HB	HB	F	F	HB
	タレ限界膜厚(μm) ⁷⁾	65	60	65	70	70

注

- 1) Mn 1500、50重量%のブチルアルコール溶液。
- 2) 第1表のポリエステル樹脂溶液Aと同じ。
- 3) マレイン酸、フタル酸、プロピレングリコールから得られた不飽和ポリエステル樹脂、Mn 2500、酸価5、水酸基価100、50重量%ステレン溶液。
- 4) メチルエチルケトンペルオキシド55重量%ジメチルフタレート溶液。
- 5) グラベロメータ〔スガ試験機(株)製〕を用い、JIS A-5001 7号砂石50gを角度90°、吹き付け空気圧力4kg/cm²、-20℃の条件で噴射し、塗膜の傷の程度を無傷を10点とし、1~10の10段階評価を行った。6以上を良好とする。
- 6) JIS K-5400 6.13.3 B法の衝撃試験機(直径1/2インチ、500g、50cm)を使用し、20℃にて試験を行つ

た。50cmで塗膜に割れが生じないものを合格とした。

- 7) キシレンで脱脂した冷間圧延鋼板(300×100×0.8mm)を垂直に固定し、フォードカップNo.4(20℃)で20秒になるようにキシレンで希釈した塗料を、乾燥塗膜厚が被塗板の上端でゼロ、下端で100μmになるように連続的に塗膜厚を変化させて塗装し、10分間室温で放置後150℃において30分間加熱乾燥したのち、塗面のたれの有無を観察して、たれの生じない最高の膜厚を求めた。

比較例3

ミクロゲル分散液を用いなかったこと以外は、実施例6~10と同様にして中塗塗料を調製し、パネルを作成した。パネルの塗膜の物性を第2表に示す。

これらの結果から分かるように、含金属モノマ

ーの含有量が本発明の範囲から外れた比較例1及び2については、いずれも目的とする安定なミクロゲル分散液は得られなかった。

一方、本発明に準じた実施例1～5ではいずれも所望のミクロゲル分散液が得られた。

また、ミクロゲルを含まない比較例3の塗料は、塗膜の硬度及びチッピング評価値ともに低いが、本発明に準じた実施例6～10の塗料は、チッピング評価値、耐衝撃性がよく、かつ鉛筆硬度もHB以上と良好な結果を示した。

【発明の効果】

本発明のゴム系ミクロゲル分散液は、特定の三元共重合体ゴムに、特定の含金属モノマーをグラフト重合させて成るミクロゲル粒子を均質な分散状態で含有するものであって、該三元共重合体ゴムの弾性により、低温における衝撃エネルギーの吸収と、高温における金属イオン架橋による十分な硬度を兼ね備えた物性を与える添加剤として、塗料系に好適に用いられる。

また、このミクロゲル粒子を含有する本発明の

塗料組成物は流動性が良好である上に、塗膜の耐衝撃性、耐チッピング性及び硬度とともに、十分に満足しうる性能を有している。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 内山充

BEST AVAILABLE COPY